

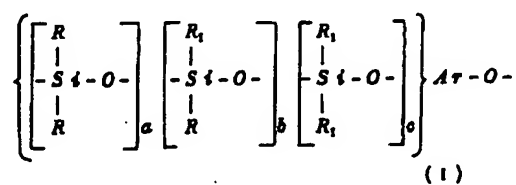
Japanese Patent Laid-Open No. Shouwa60-141723

Abstract:

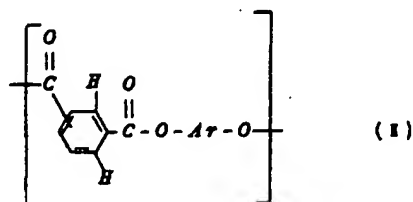
Title of Invention: A thermoplastic poly-siloxane-polyester (carbonate) block copolymer

A thermoplastic poly-siloxane-polyester (carbonate) block copolymer having following repetition units (I-III):

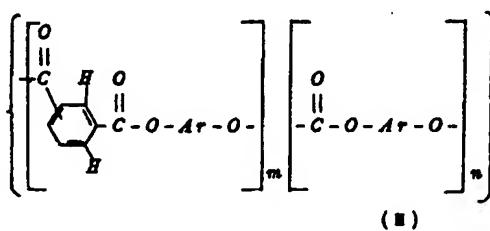
formula 1



and



or



⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-141723

⑮ Int. Cl.⁴

C 08 G 63/68
63/18

識別記号

1 0 9

庁内整理番号

6537-4 J
6537-4 J

⑬ 公開 昭和60年(1985) 7月26日

審査請求 未請求 発明の数 3 (全9頁)

⑭ 発明の名称 熱可塑性ポリシロキサン-ポリエステル (カーボナート) ブロック共重合体

⑯ 特 願 昭59-259428

⑰ 出 願 昭59(1984)12月10日

優先権主張 ⑱ 1983年12月13日 ⑲ 西ドイツ (DE) ⑳ P3344911.2

㉑ 発 明 者 マンフレート・シユミ ドイツ連邦共和国デー4150 クレーフェルト・ボーデルシュ
ツト ビングシュトラッセ 20

㉒ 発 明 者 ビンフリート・パウエル ドイツ連邦共和国デー4150 クレーフェルト・ベートルシュ
トラッセ 22

㉓ 出 願 人 バイエル・アクチエン ドイツ連邦共和国レーフェルクーゼン (番地なし)
ゲゼルシャフト

㉔ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉
最終頁に続く

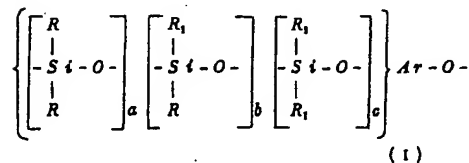
明 細 書

1 発明の名称

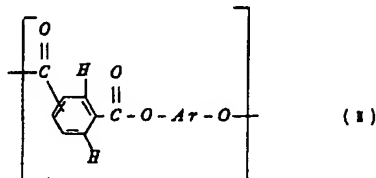
熱可塑性ポリシロキサン-ポリエステル
(カーボナート) ブロック共重合体

2 特許請求の範囲

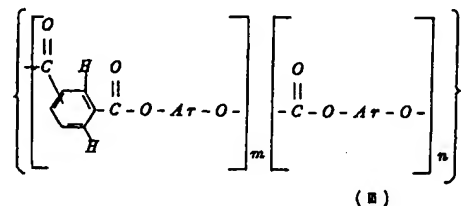
1. 式



および



または



式中 R および R₁ はそれぞれ適宜ハロゲン置換した C₁~C₁₀ アルキル、C₂~C₈ アルケニル、C₆~C₁₄ アリール、C₇~C₁₅ フラルキルまたは C₇~C₁₅ アルカニールを示し、

a, b および c はともに 10~100 の数を示し、

Ar は 6~30 個の C 原子を有する単核もしくは多核芳香族基を示す、

のくり返し構造単位を有し、比 m/n が 10:0 ~ 9:1 であり、構造単位 1 がシロキサン-ポリエステル (カーボナート) ブロック共重合体 (末

端基を無視)の0.5~7.5重量%を表わし、構造単位ⅡもしくはⅢが99.5~92.5重量%を表わし、構造単位ⅡおよびⅢの中のイソフタル酸単位とテレフタル酸単位の比が3:7~7:3であることを特徴とする、シロキサン-ポリエステル(カーボナート)ブロック共重合体。

2 構造単位Ⅰが1~5重量%を表わし、構造単位ⅡおよびⅢが99~95重量%を表わし、比 m/n が1:9~9:1であり、イソフタル酸単位とテレフタル酸単位の比が4.5:5.5~5.5:4.5である、特許請求の範囲第1項記載のシロキサン-ポリエステル(カーボナート)ブロック共重合体。

3 R および R_1 がメタルを示し、 a 、 b および c がともに20~80の数を示し、比 m/n が3:7~8:2であり、 Ar がビスフェノールAの基を示し、そしてイソフタル酸単位とテレフタ

- 3 -

化剤の存在で反応させ、 Ar 、 R 、 R_1 、 a 、 b および c が特許請求の範囲第1項に与えた意味を有することを特徴とする方法。

5 成形品の製造に対する特許請求の範囲第1項記載のシロキサン-ポリエステル(カーボナート)ブロック共重合体の利用。

3 発明の詳細な説明

ブロック共重合体に対して90~10重量%のシロキサン含量を有するポリシロキサン-ポリエステルブロック共重合体はドイツ特許出願公開第2001945号(米国特許第3701815号)に記載されている。これらのブロック共重合体は、熱安定性がそれらがもとづいているポリエステルよりも著しく低いエラストマーもしくは剛直な共重合体である。

ポリシロキサンセグメント45~60重量%を有するポリシロキサン-ポリエステルカーボナート

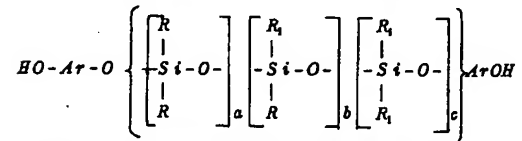
- 5 -

ル酸単位の比が1:1である、特許請求の範囲第1項記載のシロキサン-ポリエステル(カーボナート)ブロック共重合体。

4 特許請求の範囲第1項記載のシロキサン-ポリエステル(カーボナート)ブロック共重合体の合成において、式



の少なくとも1種のビスフェノールと式



の少なくとも1種のジオルガノシロキサンをイソフタル酸ジクロリドとテレフタル酸ジクロリドの混合物と、そして、もし適当ならば、ホスゲンとアルカリ水溶液と水と混合しない有機溶媒とからなる2相系において、相界面反応で、触媒および、もし適当ならば、鎖停止剤、枝分れ剤および抗酸

- 4 -

ブロック共重合体はドイツ特許出願公開第2640241号に記載されている。これらのポリマーは加熱消毒温度において改良された引張り強さを有するエラストマー状の熱可塑性樹脂であるが、これらのブロック共重合体の熱安定性はポリシロキサンを含んでいないポリエステルカーボナートよりもかなり低い。

ビスフェノールとイソフタル酸/テレフタル酸にもとづいた芳香族ポリエステルは公知であり、たとえばW.M.アレクソン(Eareckson)、ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス(J. Polym. Sci.), XL巻、399~406頁(1959年)、またはフランス特許第1,177,517号、米国特許第3,351,624号およびドイツ特許第2,714,544号、第2,758,030号に記載されている。ビスフェノール、炭酸およびイソフタル酸/テレフタル酸にもとづいた芳香族ポリエステルポ

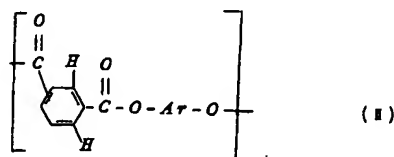
- 6 -

リカーボナートもまた公知であり、たとえばヨーロッパ特許第10,840号、ドイツ特許第3,016,019号および第2,714,544号、および米国特許第3,207,814号に記載されている。これらのすぐれた性質のため、これらの重合物は高い熱安定性と強じん性が求められる、すべての場合に用いられる。

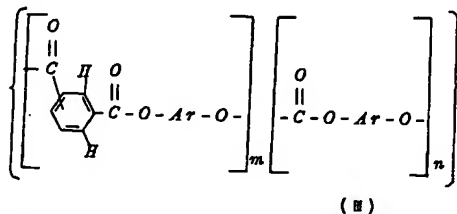
芳香族ポリエステルおよびポリエステルカーボナートは、高い軟化点と比較的に高い融液の粘度のためにしばしば加工の困難を生ずる。したがって、ポリマーのほかの有利な技術的な性質に不利な影響をおよぼすことなく、ポリマー融液の流動性を増加させることは技術的にかなり重要である。この問題を解決するために、多くの実験が行われている。一方では、ほかの熱可塑性プラスチックとのアロイの形成が提案されており（ドイツ特許出願公開第2,333,017号、日本特公昭第75

- 7 -

および



または



式中RおよびR₁はそれぞれ適宜ハロゲン置換したC₁~C₂₀アルキル、C₂~C₆アルケニル、C₆~C₁₀アリール、C₇~C₁₁アラルキルまたはC₇~C₁₁アルカリールを示し、

a, bおよびcはともに10~100、好

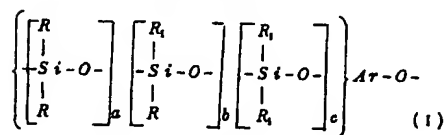
- 8 -

特開昭60-141723(3)

/5,444号およびドイツ特許出願公開第2,646,728号)、そして他方では低分子量助剤の混合が推しよされる（日本特公昭第74/34,546号、第74/84,433号および第58/37,146号）。

両法とも芳香族ポリエステル成形用組成法の流動性を向上させるが、たとえばとくに熱安定性のような、ほかの重要な技術的な性質が同時にそこなわれる。本発明の目的は、したがって、熱安定性をそこなりことなく、ポリマー分子の改質によつて芳香族ポリエステルまたはポリエステルカーボナートのよりよい熱可塑性な加工性を得ることであつた。

したがって、本発明は式



- 8 -

ましくは20~80の数を示し、

Arは8~30個のC原子を有する単核も

しくは多核芳香族基を示す、

のくり返し構造単位を有し、比m/nが10:0~9:1、好ましくは1:9~9:1、とくに3:7~7:3であり、構造単位Iがシロキサン-ポリエステル(カーボナート)ブロック共重合体(末端基を無視)の0.5~7.5、好ましくは1~5重量%を表わし、構造単位IIとIIIの合計が99.5~92.5、好ましくは99~95重量%を表わし、構造単位IIとIIIの中のイソフタル酸単位とテレフタル酸単位の比が3:7~7:3、好ましくは4.5:5.5~5.5:4.5であることを特徴とする、シロキサン-ポリエステル(カーボナート)ブロック共重合体に関する。

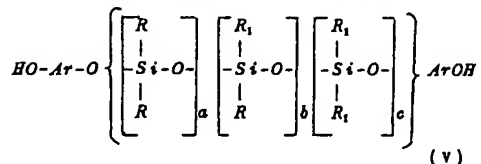
ブロックIIとIIIの長さはブロックIの数と長さおよび条件I+II+III=100%から生ずる。

- 10 -

本発明によるシロキサソ-ポリエステル(カーボナート)ブロック共重合体は少なくとも1種の式



のビスフェノールと少なくとも1種の式



のジオルガノシロキサソをイソフタル酸とテレフタル酸のジクロリドおよび、もし適当ならば、ホスゲンとアルカリ水溶液と水に混合しない有機溶媒とからなる2相系中で相境界反応で触媒および、もし適当ならば、鎖停止剤、枝分れ剤および抗酸化剤の存在で反応させることによつて得られ、 Ar 、 R 、 R_1 、 a 、 b および c は上記の意味を有する。

式(N)のとくに好ましいジフェノールはヒド

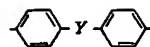
- 11 -

フェニル)スルホンおよび α 、 α' -ビス(ヒドロキシフェニル)ジイソプロピルベンゼン、ならびに核をアルキル化および核をハロゲン化したそれらの化合物、たとえばとくにビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールA、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)イソブタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサノ、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、そしてまたそれらのジハロゲン化およびテトラハロゲン化誘導体である。

用いるのが好ましい鎖停止剤はフェノール、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基を有するアルキルフェノール、ハロゲン化フェノール、ヒドロキシビフェニル、ナフトール、これらのタイプフェノール化合物のクロロカルボン酸エステル、および適宜 $C_1 \sim$

- 13 -

ロキノ、レゾルシノールおよび Ar が式



式中 Y は単結合、1~7個のC原子を有するアルキレンもしくはアルキリデン基、5~12個のC原子を有するシクロアルキレンもしくはシクロアルキリデン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ もしくは $-C(=O)-$ を示す、

に対応するもの、ならびに核をアルキル化および核をハロゲン化したそれらの誘導体、たとえばジヒドロキシビフェニル、ビス(ヒドロキシフェニル)アルカン、ビス(ヒドロキシフェニル)シクロアルカン、ビス(ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(ヒドロキシ

- 12 -

C_{12} アルキル基およびハロゲン原子によつて置換してよい芳香族モノカルボン酸の塩化物、0.1~10モル%の量(フェノールの場合にはジフェノールに対して、そして酸塩化物の場合には酸二塩化物に対して)のフェノール、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基を有するアルキルフェノール、ハロゲン化フェノール、ヒドロキシビフェニル、ナフトール、これらのタイプのフェノール化合物のクロロカルボン酸エステル、ならびに適宜 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基およびハロゲン原子によつて置換されてよい芳香族モノカルボン酸の塩化物である。

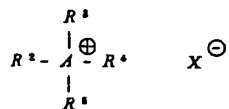
用いるのが好ましい枝分れ剤は用いるジカルボン酸塩化物または用いるジフェノールに対して3個もしくはそれ以上の官能基を含むカルボン酸塩化物または3個もしくはそれ以上の水酸基を含むフェノールである。

第四級アンモニウムもしくはホスホニウム化合

- 14 -

物もしくは第三級アミン0.5～5モル当り(用いるジフェノールとシロキサンシロキサンモルの全数に対して)を重合反応に対する触媒としてアルカリ水相に入れることができる。

好ましい触媒は式



式中Aは窒素もしくはリン原子を示し、

Xは塩素もしくは臭素を示し、

R^2 , R^3 , R^4 および R^5 は $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{10}$ シクロアルキル、 $C_7 \sim C_{10}$ アルカールもしくは $C_7 \sim C_{10}$ アルアルキルを示し、そして

基 $R^2 \sim R^5$ のうちの2つが適宜結合している、

または式

- 15 -

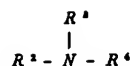
ルガノポリシロキサン、鎖停止剤、たとえばすでに用いた有機溶媒中に溶解したイソフタル酸/テレフタル酸の塩化物の混合物、そしてもしも適当ならば、ホスゲンをいかなる任意の順序か同時に加えることからなる。

反応は強くかきまぜながら、大気中の酸素を排除して、0～40℃で、好ましくは15～30℃で行う。

反応は約10～60分かかる。有機相は単離し、洗い、ポリマーはたとえば蒸発押出機で有機溶媒の蒸発によつて単離する。

本発明によるブロックポリマーは平均分子量 M_w (重量平均、超速心もしくは光散乱測定によつて決定) 10,000～200,000、好ましくは15,000～50,000を有する。それらの相対溶液粘度 η_{rel} は25℃で塩化メチレン中の0.5重量%溶液で測定して1.15～2.15、好ま

- 17 -



式中 R^2 , R^3 および R^4 は上記の意味を有し、基 $R^2 \sim R^4$ のうちの2つが適宜結合している、

に対応する。

とくに好ましい触媒はテトラブチルアンモニウムブロミド、トリフェニルベンジルホスホニウムブロミドおよびN-エチルピペリジンである。

好ましい水と混合しない有機溶媒は塩化メチレン、クロロホルム、トリクロロエチレンおよびテトラクロロエチレン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン、シクロベンゼンおよびそれらの混合物である。

有利な操作はビスフェノールをアルカリ水相中に溶解し、触媒を加え、水溶液を有機溶媒で覆い、たとえばすでに用いた有機溶媒中に溶解したジ

- 16 -

しくは120～150である。

シロキサンプロダクトを有する本発明によつて改質した芳香族ポリエステルおよびポリエステルカーボナートは、熱安定性をそこなうことなく未改質の芳香族ポリエステルおよびポリエステルカーボナートに比べて、かなり向上した融液の流動性と向上した離型挙動を示す。

これは、熱可塑性プラスチックの加工操作により、成形用組成物の製造に対する本発明によるシロキサン改質ポリエステルもしくはポリエステルカーボナートの技術的な使用を可能にする。

もし適当ならば、染料、顔料、安定剤、難燃剤またはガラス繊維のような充てん剤も、シロキサンによる改質によつてもたらされる、融液の流動挙動と離型における改良をそこなうことなしに、本発明によるブロック共重合体に加えることができる。

- 18 -

本発明によるブロック共重合体は、成形品が射出成形法によつて多くの個数が短かいサイクル時間で充分に自動的に製造されるすべての場合に、たとえば電気機器の製造の部屋で、たとえばコネクターストリップ、コイルホルマー、複雑なハウジングおよびスイッチボックスの製造に対して用いる。

離型挙動の向上はモールドから射出成形した組成物をはずすために必要な離型力を測定することによつて決定する。これを行うため、離型の間に放出系のオイルシリンダーで起こる圧力は、同時に記録する適当な指示計によつて示される。

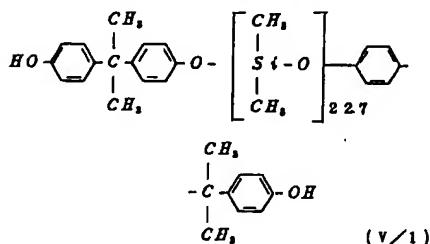
この方法は、円錐形のシリンダー（長さ35mm、直径40mmと42mm、壁厚2mm）が特定のモールド温度でポリマーによつてみたらされるとき、放出系に蓄積する圧力をみい出すことを可能にする。

融液の流動性を測定するために、寸法2mm×8

- 19 -

g（ビスフェノールAに対して1モル当り）、塩化メチレン11.7gおよびクロロベンゼン6.3gをかきまぜながら加えた。

クロロベンゼン14.21gに式(V/1)



のジオルガノシロキサン17.9g（0.20モル）の溶液を、はげしくかきまぜながら、この反応混合物に加えた。

次に、20～25℃の温度でクロロベンゼン30.45gにテレフタル酸ジクロリド10.15g（5モル）、イソフタル酸ジクロリド10.15g（5モル）およびp-イソオクタルフェノール

- 21 -

のらせん形の細片をアーバーク（Arburg）E 270型（アーバーク（Arburg）社製）の射出成形機で圧力110バー、押出温度340～360℃で製造する。円錐形の棒の出口は6および8mmである。成形温度は90℃である。得られたらせん形の細片の長さはポリマー融液の流動性の比例した尺度である。

分子の分解による分子量の低下の結果としてみかけの流動性の向上が現われたのではないことを確認するために、平ならせんの射出成形後、各々の場合にポリマーの相対溶液粘度を測定した。

実施例1

ビスフェノールA 22.14g（0.71モル）を窒素雰囲気下で4.8重量%水酸化ナトリウム水溶液18.27.4g（21.38モル）と蒸留水56gに溶解した。

次にテトラブチルアンモニウムブロミド322

- 20 -

（ビスフェノールAとジオルガノシロキサンのモル数に対して5.8モル当り）11.9.5gの溶液を反応混合物にかきまぜながら2分間かけて加えた。反応はpH=11～12で約50分間続け、有機相を単離し、電解質がなくなるまで洗い、得られたポリマーは蒸発押出機（組成温度、325℃）によつて洗った有機溶液の濃縮後単離した。

これは相対溶液粘度 η_{rel} 1.272を有するシロキサン-ポリエステルブロック共重合体3.8kgを与えた。ジメチルシロキサン構造の含量は4.4重量%（NMR分析により決定）であつた。

実施例2

シロキサン-ポリエステルブロック共重合体は実施例1に与えた操作と同様にして合成したが、重量は次のように変えた。

クロロベンゼン15.82gに溶解したビスフェノールA 22.54.9g（0.89モル）とジオルガ

- 22 -

ノシロキサン (V/1) 18.7g (0.022モル)
を反応混合物に加え、残りの反応物質の性質と量
はそのままとした。同様な処理後、相対溶液粘度
 η_{rel} 1.268を有するシロキサン-ポリエステル
ブロック共重合体3.9gを得た。ジメチルシロ
キサン構造の含量は0.5重量%であつた (NMR
分析によつて決定)。

実施例3

シロキサン-ポリエステルブロック共重合体は
実施例1に与えた操作と同様にして合成したが、
重量は次のように変えた。

クロロベンゼン 213.0g に溶解したビスフェ
ノールA 219.21g (0.61モル) とジオルガ
ノシロキサン (V/1) 268.5g (0.30モル)
を反応混合物に加え、残りの反応物質の性質と量
はそのままとした。同様な処理後、相対溶液粘度
 η_{rel} 1.273を有するシロキサン-ポリエステ

- 23 -

ポリマーの工業的性質の比較

実施例	細粒の η_{rel}	ノツチ衝撃強さ ¹⁾ (23℃) (KJ/m ²)	衝撃強さ ²⁾ (23℃) (KJ/m ²)	ビカントB法に よる熱安定性 ³⁾	流動らせんの長さ (mm) 340℃ 360℃
1	1.272	23-初期破壊	n.b.3	189-190℃	210 260
2	1.268	22	n.b.	189-190℃	132 194
3	1.273	24-初期破壊	n.b.	190℃	242 281
比較例 1	1.273	23	n.b.	190℃	107 176

1) DIN 53453によるノツチ衝撃強さと衝撃強さ

2) DIN 53460によるビカントB温度

3) n.b.=破壊せず

- 25 -

特開昭60-141723(ア)

ルブロック共重合体3.8gを得た。ジメチルシロ
キサン構造の含量は6.7重量%であつた (NMR
分析により決定)。

比較例1

ビスフェノールA、イソフタル酸/テレフタル
酸 (1:1) および連鎖停止剤としてのイソオク
テルフエノールにもとづいた芳香族ポリエステル
を実施例1に与えた操作と同様にして合成し、ポ
リエステルの相対溶液粘度 η_{rel} は1.273で
あつた (イソオクテルフエノール3.9モルを使用)。

- 24 -

離型挙動の比較

実施例	離型力の最小測定値 (パール)	温度 (℃)
1	13	179
2	19	182
3	11	176
比較例 1	32	185

実施例4

ビスフェノールA 215.37g (0.446モル)
を塩素雰囲気下で4.5重量%水酸化ナトリウム水
溶液 179.56g (2.02モル) と蒸留水 4.6g
に溶解した。

N-エチルピペリジン (ビスフェノールに対し
て2モル%) 13.5ml、塩化メチレン 10.9gお
よびクロロベンゼン 11.2gを次にかきまぜなが
ら加えた。

クロロベンゼン 141.3gに実施例1のジオル

- 26 -

ガノシロキサン 13.873g (0.155モル) の溶液をはげしくかきまぜながらこの反応混合物に加えた。

20~25℃の温度で、次にクロロベンゼン 126.4g にテレフタル酸ジクロリド 42.12g (2075モル)、イソフタル酸ジクロリド 42.12g (2075モル) および *p*-イソオクチルフェノール 86.0g (ビスフェノールAとジオルガノシロキサンのモル数に対して4.15モル) の溶液を、かきまぜながら5分間かけて反応混合物に加えた。反応はpH 11~12で5時間進行させ、45%水酸化ナトリウム水溶液 840g を加え、pH 13でホスゲン 890g (9モル) を15分間かけて通した。pHは45重量%水酸化ナトリウム水溶液 100g を添加することによりホスゲンの導入の間13に保つた。反応は15分間続け、電解質がなくなるまで有機相を洗い、実

- 27 -

施例1に記載したようにポリマーを単離した。

これは相対溶液粘度 η_{rel} 1.276を有するシロキサン-ポリエステルカーボナート 2.8kg を与えた。ジメチルシロキサン構造の含量は4.3重量%であつた (NMR分析により決定)。ポリエステルカーボナートブロック部のエステル基の含量: 50.1モル% (全けん化により決定)。

比較例2

ビスフェノールA 228.0g (10モル) を窒素雰囲気下で蒸留水 64g に水酸化ナトリウム 80.8g (20.2モル) の溶液に溶解した。N-エチルピペリジン 13.5ml (ビスフェノールAに対して2モル%)、塩化メチレン 10.3g およびクロロベンゼン 11.2g をかきまぜながら加えた。クロロベンゼン 126.4g にテレフタル酸ジクロリド 42.12g (2075モル)、イソフタル酸ジクロリド 42.12g (2075モル) および *p*

- 28 -

-イソオクチルフェノール 82.0g (ビスフェノールAに対して4.0モル%) の溶液をこの反応混合物にはげしくかきまぜながら5分間かけて加えた。反応はpH 11~12で5時間続け、5重量%水酸化ナトリウム水溶液 7.5g を加え、ホスゲン 890g (9モル) をpH 13で15分間かけて通した。45重量%水酸化ナトリウム水溶液 300g の添加によつてpH 13に保つた。反応は15分間保ち、有機相を単離し、実施例4のように洗い、処理を同様に行つた。これはカーボナート構造 50モル%とイソフタラート/テレフタラート構造 50モル%を含んでおり、イソフタラート対テレフタラートの比が1:1である芳香族ポリエステルカーボナート 3.0kg を与えた。

ポリマーの相対溶液粘度 η_{rel} は1.278であつた。

- 29 -

ポリマーの工学的性質の比較

実施例	細粒の η_{rel}	ノッチ衝撃強さ ¹⁾ (23℃) (KJ/m ²)	衝撃強さ ¹⁾ (23℃) (KJ/m ²)	熱安定性 Vicat-B法 ²⁾	流動らせんの長さ (mm)	
					340°	360°
4	1.276	n.b. ³⁾	35	169℃	460	640
比較例 1	1.278	n.b.	34	169-170℃	320	570

1) DIN 53453に12

2) DIN 53460に12

3) n.b.=破壊せず

- 30 -

離型挙動の比較

実施例	離型力の最小測定値 (バー)	温度 (°C)
4	8	159
比較例 2	36	153

特許出願人 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト

代理人 弁理士 小田島 平 吉



- 3 1 -

第1頁の続き

⑫発 明 者	データー・フライター	ドイツ連邦共和国デー4150クレーフエルト1・ハーゼンハ
	ーク	イデ 10
⑬発 明 者	デイトリツヒ・ラー	ドイツ連邦共和国デー5090レーフェルクゼン1・アルテ
	トマン	ラントシュトラッセ 119